



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106242191 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610795555.9

(22)申请日 2016.08.31

(71)申请人 广州中环万代环境工程有限公司

地址 511442 广东省广州市番禺区南村镇
兴业路11号全部

(72)发明人 周秀霞 方振鹏 钟胜锋 钱湛祖
谭海威

(74)专利代理机构 北京精金石专利代理事务所
(普通合伙) 11470

代理人 刘晔

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

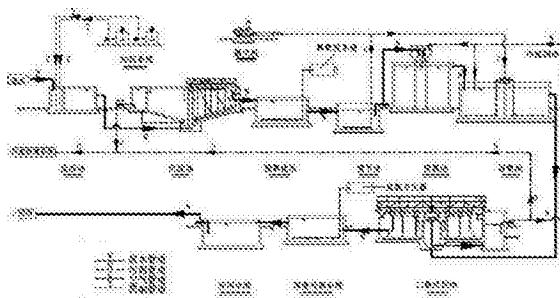
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种铅锌矿选矿废水的处理工艺

(57)摘要

本发明属于废水处理技术领域,涉及一种铅锌矿选矿废水的处理工艺,包括如下步骤:1)废水进入反应池后,投加反应药剂并调节pH进行预处理;2)反应沉淀后的废水进行臭氧预氧化处理;3)经臭氧预处理后的废水进行空气曝气;4)进行空气曝气处理后的废水由泵提升到厌氧池进行厌氧生化反应;5)厌氧处理后的废水流入好氧池进行好氧生物处理;6)好氧生物处理后的废水进行臭氧深度处理;7)经臭氧深度处理后的废水进行空气曝气,出水。本发明提供的铅锌矿选矿废水处理工艺是一种有机物污染物去除率高,工艺简单、稳定、易于操作且运行成本低,废水经处理后可循环回用于选矿生产而不影响选矿生产的产品回收率和产品的品位的工艺。



1.一种铅锌矿选矿废水的处理工艺,其特征在于:包括如下步骤:

1)铅锌矿选矿废水经管道流入反应池内,搅拌混合后投加药剂氢氧化钙调节pH为7-8,搅拌反应15-30min后经管道流入沉淀池中进行沉淀,沉淀池的表面负荷为 $0.6\text{--}1.2\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$,沉淀时间为4-6h;

2)反应沉淀后的废水经管道流入预氧化池进行臭氧预氧化处理,臭氧浓度为130-180g/L,投加量为40-150g/ m^3 ,预氧化处理反应时间为1-2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

3)经臭氧预处理后的废水经管道流入调节池,使用曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为1-2h;

4)进行空气曝气处理后的废水经调节池由泵提升到厌氧池进行厌氧生化反应,反应时间为8-12h,厌氧池污泥负荷 $0.3\text{--}3.5\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,池中污泥浓度为5-20g/L,反应过程中对厌氧池产生的废气进行收集和净化处理;

5)厌氧处理后的废水经管道流入好氧池进行好氧生物处理,处理时间为8-12h,好氧池污泥负荷 $0.1\text{--}0.5\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,池中污泥浓度为2.0-4.0g/L,曝气采用射流曝气器,其氧气利用率为25-31%,充氧能力28-38.5kg O_2/h ,曝气气水比为15-25:1;

6)好氧生物处理后的混合液经管道流入二级沉淀池进行沉淀后,污泥回流,废水经管道流入深度处理系统进行臭氧深度处理,臭氧浓度为130-180g/L,投加量为50-200g/ m^3 ,臭氧深度处理反应时间为1-2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

7)臭氧深度处理后的废水经管道流入回用水池,使用曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为1-2h,出水。

2.根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水的处理工艺,其特征在于:所述步骤2)和步骤6)中,臭氧处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径 $0.22\text{--}100\mu\text{m}$,服务面积 $0.5\sim1\text{m}^2$ 。

3.根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水的处理工艺,其特征在于:所述步骤3)和步骤7)中,选用穿孔管或微孔曝气器进行空气曝气。

一种铅锌矿选矿废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,尤其涉及一种铅锌矿选矿废水的处理工艺。

背景技术

[0002] 我国的铅锌矿产资源十分丰富,且铅锌作为重要的有色金属矿产资源在国民经济中具有重要作用,广泛用于电气工业、机械工业、军事工业、冶金工业、化学工业、轻工业和医药工业等领域,我国铅锌消费量和产量逐年增加。

[0003] 浮选是矿物加工中一种重要和高效分离有用矿物与无用矿物的方法,是借助矿物表面的物理化学性质差异性来分离各种矿物,亦称为泡沫浮选法。在选矿过程中,为了有效地进行浮选和分离,需要在不同的作业工序加入大量的浮选药剂,主要有捕收剂、起泡剂、有机和无机的活化剂、抑制剂、分散剂和絮凝剂等,这些药剂在选矿厂排出的废弃溶液中均有所保留,同时,部分金属离子。悬浮物、有机和无机药剂的分解物质等都残存在选矿废弃溶液中,形成含有大量有害物质的选矿废水,直接排放该选矿废水将对环境造成严重污染。

[0004] 目前,国内外对于选矿废水的污染治理研究主要集中在环境污染控制方面,即通过物理、化学、生物等方法将废水彻底净化,使其达到排放标准。目前,选矿废水的处理方法有很多,通常采用絮凝法、强氧化性物质氧化法、微生物处理法、离子浮选法等。中国专利申请201510791483.6公开了一种铅锌矿选矿废水的处理方法,具体处理步骤为:先通过在沉降池内加石灰乳反应、使用二氧化碳进行曝气和加盐酸调节pH值等进行预处理,去除部分杂质;再将预处理过的铅锌矿选矿废水与聚合硫酸铁进行混合,去除部分金属杂质,再将其引入生物净化池,通过自制的生物污泥进行处理,最后经氧化和灭菌处理,得到的废水达到国家排放标准。

[0005] 铅锌矿在开采过程中需要大量的生产用水,同时也排放出大量的废水,选矿废水是其重要的组成部分。随着对环境保护的重视和水资源的紧缺,对选矿废水进行治理后作为水资源循环利用,具有重要的环保、经济和社会意义。

[0006] 铅锌矿选矿废水主要包括浮选过程中产生的废水和尾矿废水,具有排出量大、pH值高、化学成分复杂的特点。铅锌矿选矿废水中除含重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等外,还含有大量的选矿药剂:丁黄药、2号油、乙硫氮等。残留的选矿药剂使得选矿废水的CODcr较高、重金属含量高、废水的起泡性强等问题,直接回用会影响选矿指标。因此,铅锌矿选矿废水需进行处理后方可回用。

[0007] 然而,一方面,选矿废水中部分污染物对微生物有杀灭和抑制作用,如废水中的2号油对微生物有杀灭作用。由于微生物是有机污染物的重要分解者,金属离子对活性污泥微生物的毒性研究一直受到特别大的关注。但是,金属离子在有些浓度范围内也对活性污泥微生物的活性有一定的促进作用。这是因为在微生物生长和代谢过程中还需要一些矿物营养,当这些矿物营养缺乏、过多或比例失调时,会影响微生物正常的新陈代谢,使微生物活性下降而使废水难于处理。

[0008] 另一方面,处理后的废水循环回用于选矿生产中时,废水水质会影响选矿生产的

回收率和回收产品品位。如,在铅选别过程中,由于黄药对锌矿物由极强的捕收能力,而 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 离子又能活化锌矿物,因此,选矿废水回用时残留的黄药与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 离子将会严重影响铅精矿质量,使铅精矿中锌含量过高。回水中如果含有较多残留的起泡剂,将导致浮选作业时泡沫太多,泡沫粘度太大,再加上冲泡水的水量不多,泡沫溢槽现象严重,造成精矿流失。因此选矿厂废水治理问题影响选矿生产,最终影响企业效益。

[0009] 因此,提供一种铅锌矿选矿废水的处理工艺,使废水经处理后可循环回用于选矿生产而不影响选矿生产的产品回收率和产品的品位是十分必要的,且具有良好的推广前景。

发明内容

[0010] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供一种铅锌矿选矿废水的处理工艺。本发明提供的铅锌矿选矿废水处理工艺是一种有机物污染物去除率高,工艺简单、稳定、易于操作且运行成本低,废水经处理后可循环回用于选矿生产而不影响选矿生产的产品回收率和产品的品位的工艺。

[0011] 本发明的目的将通过下面的详细描述来进一步体现和说明。

[0012] 一种铅锌矿选矿废水的处理工艺,其特征在于:包括如下步骤:

[0013] 1)铅锌矿选矿废水经管道流入反应池内,搅拌混合后投加药剂氢氧化钙,调节pH为7-8,搅拌反应15-30min后经管道流入沉淀池中进行沉淀,除去泥砂、大颗粒悬浮物和废水中的部分金属离子,降低废水的微生物毒性,其中,沉淀池的表面负荷为 $0.6\text{--}1.2\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,沉淀时间为4-6h;

[0014] 2)反应沉淀后的废水经管道流入预氧化池进行臭氧预氧化处理,臭氧浓度为130-180g/L,投加量为40-150g/ m^3 ,预氧化处理反应时间为1-2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0015] 臭氧预氧化处理可通过臭氧的强氧化性能,在水中形成具有强氧化作用的羟基自由基 $\cdot OH$ 。羟基自由基的高度活性在水处理中具有杀菌消毒、破坏有机物结构等作用,可降解废水中残留的丁黄药、2号油、乙硫氮等污染物,降低污染物的微生物毒性。

[0016] 3)经臭氧预处理后的废水经管道流入调节池,使用曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为1-2h;通过空气曝气将废水中残留的臭氧除去,以免其杀灭后续生物处理系统中的微生物。

[0017] 4)进行空气曝气处理后的废水经调节池由泵提升到厌氧池进行厌氧生化反应,,反应时间为8-12h,厌氧池污泥负荷 $0.3\text{--}3.5\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,池中污泥浓度为5-20g/L,反应过程中对厌氧池产生的废气进行收集和净化处理;

[0018] 本发明所述厌氧池中污泥是针对铅锌矿选矿废水处理驯化培养出来的厌氧污泥,其驯化培养方法主要包括如下步骤:接种厌氧污泥后,投加碳源、氮肥(主要为尿素)、磷肥(主要为磷酸二氢钠或磷酸氢钠)作为营养物质,采用递增铅锌矿选矿废水进水量的方式驯化培养厌氧污泥并使其逐步增加,得到适用于铅锌矿选矿废水处理的厌氧污泥。其中,接种的厌氧污泥来源于已有的厌氧工程,如鱼塘、泥潭、护城河清淤污泥等。

[0019] 厌氧污泥中的微生物包括产酸细菌、产氢产乙酸细菌和同型产乙酸菌,通过这些厌氧细菌的作用可将大分子有机物降解小分子有机物,提高废水的可生化性、降低残留的

污染物含量和降低后续处理系统的负荷。厌氧反应过程中对厌氧池产生的废气进行收集和净化处理,满足《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)后排入大气中,具体执行限制需根据当地环保要求确定。

[0020] 5)厌氧处理后的废水经管道流入好氧池进行好氧生物处理,处理时间为8-12h,好氧池污泥负荷0.1-0.5kgCODcr/(kgMLSS·d),池中污泥浓度为2.0-4.0g/L,曝气采用射流曝气器,其氧气利用率为25-31%,充氧能力28-38.5kgO₂/h,曝气气水比为15-25:1;

[0021] 本发明所述好氧池中的污泥为活性污泥,是针对铅锌矿选矿废水处理驯化培养出来的活性污泥,其驯化培养方法主要包括如下步骤:接种好氧污泥后,投加碳源、氮肥(主要为尿素)、磷肥(主要为磷酸二氢钠或磷酸氢钠)作为营养物质,采用递增铅锌矿选矿废水进水量的方式驯化培养好氧污泥并使其逐步增加,得到适用于铅锌矿选矿废水处理的好氧污泥。其中,接种的好氧污泥来源于已有的好氧工程,如河流或湖泊底部污泥等。

[0022] 活性污泥中的微生物群体在好氧池内呈悬浮状,由细菌、真菌、菌胶团、原生动物和后生动物等微生物组成。好氧生物处理过程中,射流曝气器供给微生物增殖及分解有机物所必需的氧气,并起混合搅拌作用,使活性污泥与废水中有机物充分接触和反应,吸附和降解废水中的有机污染物,形成絮凝体,使废水得到净化。菌胶团是活性污泥絮凝体的主要组成部分,主要由大量繁殖的微生物组成,还包括微生物自身氧化的残留物,吸附在表面的污染物等,易于在二级沉淀池中沉淀与废水分离,并使废水得到澄清。

[0023] 6)好氧生物处理后的混合液经管道流入二级沉淀池进行沉淀后,污泥回流,废水经管道流入深度处理系统进行臭氧深度处理,臭氧浓度为130-180g/L,投加量为50-200g/m³,臭氧深度处理反应时间为1-2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0024] 经过活性污泥净化作用后的混合液进入二级沉淀池,混合液中悬浮的活性污泥和其他固体物质在这里沉淀下来与水分离,澄清后的废水经管道流入臭氧深度处理池,而经过沉淀浓缩的污泥从二级沉淀池底部排出,其中大部分作为接种污泥回流至好氧池,以保证好氧池内的悬浮固体浓度和微生物浓度;增殖的微生物从系统中排出,称为“剩余污泥”,其中,污染物在很大程度上从废水中转移到了这些剩余污泥中。

[0025] 澄清后的废水通过臭氧的强氧化性能,可杀灭废水中的微生物和去除部分生化系统未能完全降解的有机物,提高出水水质。

[0026] 7)臭氧深度处理后的废水经管道流入回用水池,使用曝气器对其进行空气曝气,通过空气曝气将废水中残留的臭氧除去,其中,曝气气水比为1:1,曝气时间为1-2h,出水。

[0027] 进一步地,所述步骤2)和步骤6)中,臭氧处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径0.22-100μm,服务面积0.5~1m²。

[0028] 进一步地,所述步骤3)和步骤7)中,根据水质情况,选用穿孔管或微孔曝气器进行空气曝气。

[0029] 经本发明提供的铅锌矿选矿废水的处理工艺进行处理后,铅锌矿选矿废水的水质的各项指标能达到或优于《污水综合排放标准》GB8978-1996中的一级标准。经选矿实验表明,经本发明工艺处理后的铅锌矿选矿废水回用于铅锌矿选矿实验,选矿产品回收率和品质与清水接近。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0031] (1)本发明提供的铅锌矿选矿废水的处理工艺有机污染物丁黄药、2号油等去除率高,有机物最终产物为二氧化碳和水,以气态的形式排入大气中;

[0032] (2)本发明提供的铅锌矿选矿废水的处理工艺简单、稳定、易于操作且运行成本低;

[0033] (3)本发明提供的铅锌矿选矿废水的处理工艺有效解决了选矿生产中的循环用水问题,铅锌矿选矿废水经本发明工艺处理后循环回用于选矿生产,浮选产品回收率和品质与清水接近,降低了选矿生产中的用水成本。

附图说明

[0034] 图1本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的详细说明。

[0036] 本发明实施例和对比例中铅锌矿选矿废水均来源于同一家铅锌矿选厂同一次选矿后的选矿废水。

[0037] 实施例1

[0038] 1)铅锌矿选矿废水经管道流入反应池内,搅拌混合后投加药剂氢氧化钙,调节pH为8,搅拌反应15min后经管道流入沉淀池中进行沉淀,沉淀池的表面负荷为 $0.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,沉淀时间为6h;

[0039] 2)反应沉淀后的废水经管道流入预氧化池进行臭氧预氧化处理,臭氧预氧化处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径 $0.22\text{--}100\mu\text{m}$,服务面积 $0.5\text{--}1\text{m}^2$,臭氧浓度为130g/L,投加量为 100g/m^3 ,预氧化处理反应时间为2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0040] 3)经臭氧预处理后的废水经管道流入调节池,使用微孔曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为2h;

[0041] 4)进行空气曝气处理后的废水经调节池由泵提升到厌氧池进行厌氧生化反应,反应时间为8h,厌氧池污泥负荷 $1.5\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,池中污泥浓度为10g/L,反应过程中对厌氧池产生的废气进行收集和净化处理;

[0042] 5)厌氧处理后的废水经管道流入好氧池进行好氧生物处理,处理时间为8h,好氧池污泥负荷 $0.2\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,池中污泥浓度为2.5g/L,曝气采用射流曝气器,其氧气利用率为25~31%,充氧能力 $28\text{--}38.5\text{kgO}_2/\text{h}$,曝气气水比为25:1;

[0043] 6)好氧生物处理后的混合液经管道流入二级沉淀池进行沉淀后,污泥回流,废水经管道流入深度处理系统进行臭氧深度处理,臭氧深度处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径 $0.22\text{--}100\mu\text{m}$,服务面积 $0.5\text{--}1\text{m}^2$,臭氧浓度为130g/L,投加量为 100g/m^3 ,臭氧深度处理反应时间为1h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0044] 7)臭氧深度处理后的废水经管道流入回用水池,使用曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为2h,出水。

[0045] 实施例2

[0046] 1)铅锌矿选矿废水经管道流入反应池内,搅拌混合后按照固液比投加药剂氢氧化钙,调节pH为7.5,搅拌反应25min后经管道流入沉淀池中进行沉淀,沉淀池的表面负荷为 $1.2\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,沉淀时间为4h;

[0047] 2)反应沉淀后的废水经管道流入预氧化池进行臭氧预氧化处理,臭氧预氧化处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径0.22–100μm,服务面积 $0.5\sim 1\text{m}^2$,臭氧浓度为150g/L,投加量为 $90\text{g}/\text{m}^3$,预氧化处理反应时间为2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0048] 3)经臭氧预处理后的废水经管道流入调节池,使用穿孔管曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为1.5h;

[0049] 4)进行空气曝气处理后的废水经调节池由泵提升到厌氧池进行厌氧生化反应,反应时间为10h,厌氧池污泥负荷 $2.0\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,池中污泥浓度为15g/L,反应过程中对厌氧池产生的废气进行收集和净化处理;

[0050] 5)厌氧处理后的废水经管道流入好氧池进行好氧生物处理,处理时间为10h,好氧池污泥负荷 $0.3\text{kgCODcr}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,池中污泥浓度为3.0g/L,曝气采用射流曝气器,其氧气利用率为25–31%,充氧能力 $28\sim 38.5\text{kgO}_2/\text{h}$,曝气气水比为20:1;

[0051] 6)好氧生物处理后的混合液经管道流入二级沉淀池进行沉淀后,污泥回流,废水经管道流入深度处理系统进行臭氧深度处理,臭氧深度处理使用臭氧专用微孔曝气器进行曝气,曝气器孔径0.22–100μm,服务面积 $0.5\sim 1\text{m}^2$,臭氧浓度为150g/L,投加量为 $120\text{g}/\text{m}^3$,臭氧深度处理反应时间为2h,反应结束后对尾气进行收集,并使用臭氧尾气破坏器对臭氧进行降解;

[0052] 7)臭氧深度处理后的废水经管道流入回用水池,使用穿孔管曝气器对其进行空气曝气,曝气气水比为1:1,曝气时间为2h,出水。

[0053] 对比例1

[0054] 除不进行步骤2)和步骤6)的臭氧处理外,其余步骤同实施例2。

[0055] 对比例2

[0056] 不进行步骤2),其余步骤同实施例2。

[0057] 对比例3

[0058] 不进行步骤4),其余步骤同实施例2。

[0059] 试验例一

[0060] 按照《污水综合排放标准》GB8978-1996中规定的相关方法对经实施例1-2、对比例1-3工艺处理后废水的各指标进行检测,检测结果显示,实施例1-2处理后的铅锌矿选矿废水的水质达到《污水综合排放标准》GB8978-1996中的一级标准,部分指标优于一级标准,其中,部分指标检测结果如表1所示。

[0061] 表1水质检测结果

[0062]

指标	一级标准	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2	对比例3
CODcr(mg/L)	60	48	56	136	98	85
SS(mg/L)	20	18	20	40	35	20
pH	6–9	6.8	7.1	7.2	7.0	6.8

[0063] 试验例二

[0064] 将实施例1-2、对比例1-3处理后的废水作为浮选用水进行选矿实验,测定浮选产品的回收率和品位,并与以清水为选矿废水作为对比。

[0065] 选矿实验采用浮选法,利用矿物表面的物理化学性质差异选别矿物颗粒,步骤如下:1)先将矿石经破碎与磨碎使各种矿物解离成单体颗粒,并使颗粒大小符合浮选工艺要求;2)向磨矿后的矿浆加入各种浮选药剂并搅拌调和,使与矿物颗粒作用,以扩大不同矿物颗粒间的可浮性差别;3)将调好的矿浆送入浮选槽,搅拌充气,矿浆中的矿粒与气泡接触、碰撞,可浮性好的矿粒选择性地粘附于气泡并被携带上升成为气-液-固三相组成的矿化泡沫层,刮取或从矿浆面溢出,再脱水、干燥成精矿产品。其中,不能浮起的脉石等矿物颗粒,随矿浆从浮选槽底部作为尾矿产品排出。浮选产品送至化验室进行品位化验。

[0066] 实验结果如表2所示。

[0067] 表2选矿实验中浮选产品的回收率和品位

[0068]

指标	清水	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2	对比例3
铅回收率	86.7%	87.4%	86.73%	83.09%	84.57%	84.85%
铅品位	21.2%	20.5%	20.45%	19.58%	19.43%	19.52%
锌回收率	80.69%	81.15%	82.12%	71.82%	75.4%	76.4%
锌品位	39.48%	40.8%	40.75%	44.15%	42.48%	42.63%

[0069] 经选矿实验表明,经本发明提供的工艺处理后的废水用于选矿实验中,浮选产品回收率和品位均与清水接近。说明本发明提供的铅锌矿选矿废水的处理工艺可有效解决选矿生产中的循环用水问题,铅锌矿选矿废水经本发明工艺处理后循环回用于选矿生产,浮选产品回收率和品质与清水接近,降低了选矿生产中的用水成本。

[0070] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

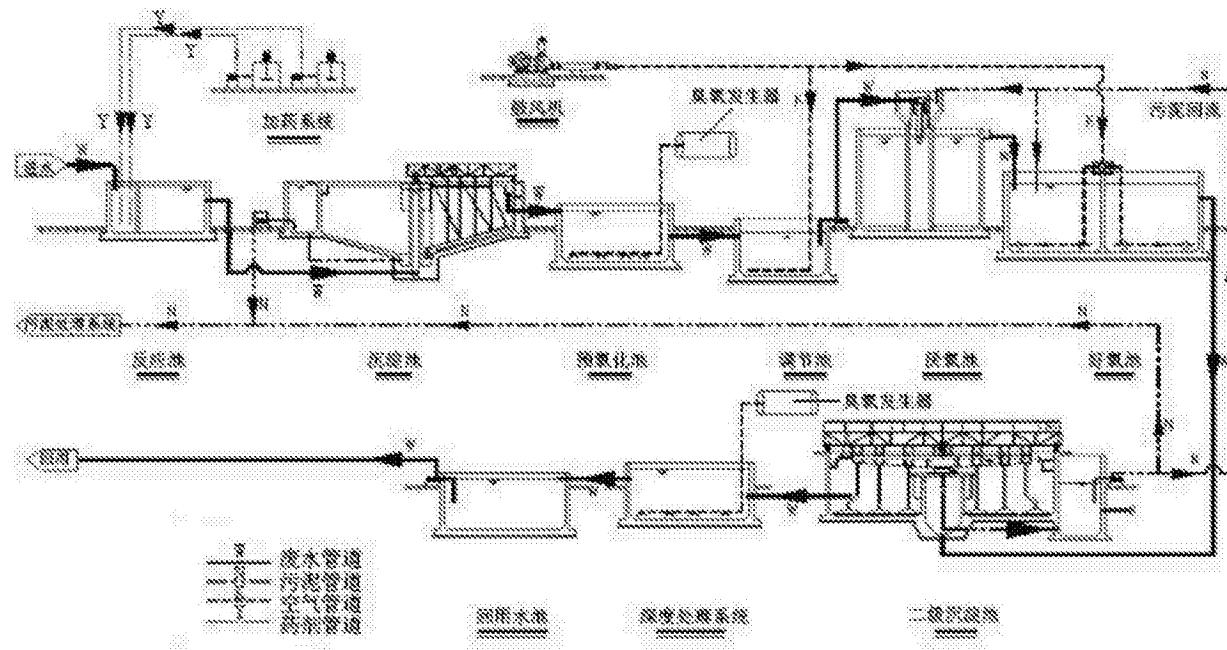


图1